

实验四 一级反应速度常数的测定---蔗糖的转化

内容提要

本实验以蔗糖水解反应为研究体系,利用反应过程中其体系光学性质的变化来度量反应的进程,通过计算、作图求得该反应的速率常数和半衰期。

目的要求

- 1.利用物理分析法(借旋光度改变)测定蔗糖水解反应速度常数是及半衰期 $t_{1/2}$ 。
- 2.了解该反应的反应物浓度与旋光度之间的关系。
- 3.掌握影响速度与反应速度常数的诸因素
- 4.了解旋光仪的基本原理及其使用方法。

实验关键

- 1.为了消除一些偶然因素,可多读一些数据。
- 2.体系旋光度 α_t 随反应的进行而不断地变化,因此记时和读数要迅速、准确。
- 3.实验进行过程中,旋光仪的光源和电源开关不能关闭,否则仪器初始参数不同。

预备知识

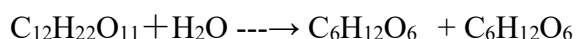
1.旋光性使普通光线通过尼科尔棱晶或人造偏振片,则透过棱晶的光线的电场只在一个平面上振动,磁场的振动也是这样。这种光称作平面偏振光,简称偏光。能使偏光振动面旋转一定角度的物质,称为旋光物质。有些化合物能使偏光的振动平面向右(顺时针)旋转,一些化合物则使振动平面向左(逆时针)旋转,右旋规定用(+)表示,左旋规定用(-)表示。

2.手性与旋光性 一个化合物的分子与其镜象不能互相重叠,必然存在着一个与镜象相应的化合物,这两个化合物之间的关系,相当于右手与左手,即互相对映。这种异构体称为对映异构体。旋光性是识别对映异构体的手段。在一般情况下,手性化合物在液态或溶液中是旋光的,但也有极少数化合物的旋光度在可检测的限度以下。有些非手性化合物在液晶状态下有旋光性。

3.判断分子有无手性的可靠方法是看有没有对称面和对称中心,而不是看分子中有没有不对称碳原子。

实验原理

1.蔗糖转化反应



(蔗糖) (葡萄糖)(果糖)

H^+ 为催化剂。此反应本为一个二级反应,但由于蔗糖水溶液较稀,可近似认为整个反应过程中水的浓度基本上保持不变,此时,蔗糖转化反应可看作为一级反应(确切地说为“准一级反应”。

一级反应速度方程为

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

积分得

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c}$$

式中: k 为反应速度常数; c 为时间 t 时的反应物(蔗糖)浓度; c_0 为反应开始时反应物(蔗糖)的浓度。

一级反应的半衰期为:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6931}{k}$$

2.蔗糖浓度与反应物系旋光度之间的关系:

在本反应中反应物蔗糖及其转化产物葡萄糖与果糖均含有不对称的碳原子,它们都具有旋光性。但它们的旋光能力不同,故可以利用物系在反应过程中旋光度的变化来度量反应的进程。

测量物性旋光度所用的仪器称为旋光仪。溶液的旋光度与溶液中所含旋光物质之旋光能力、溶剂性质、溶液的浓度、样品管长度、光源波长及温度等均有关系,当其他条件均固定时,旋光度 α 与反应物浓度 c 呈线性关系,即

$$\alpha = Bc$$

式中比例常数 B 与物质之旋光能力、溶剂性质、样品管长度、温度等有关。

物质的旋光能力用比旋光度来度量。比旋光度可用下式表示:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{lc}$$

式中：20 — 实验时温度为20℃；

D — 指所用光源为钠光灯光源D线；

α — 测得的旋光度 (°)；

l — 为样品管的长度(dm)；

c — 浓度(g/100mL)。

作为反应物的蔗糖是右旋性的物质，其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 66.6^\circ$ ；生成物葡萄糖也是右旋性的物质，其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 52.5^\circ$ ；但果糖却是左旋性物质，其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 91.9^\circ$ 。因此，随着反应的进行，物质的右旋角不断减小，反应至某一瞬间，物系的旋光度可恰好等于零，而后就变成左旋，直至蔗糖完全转化，这时左旋角达到最大值 α_∞ ，设最初物系的旋光度为

$$\alpha_0 = B_{\text{反}} \cdot C_0 \quad (t=0, \text{蔗糖尚未转化}) \quad (1)$$

最终物系的旋光度为

$$\alpha_\infty = B_{\text{生}} \cdot C_0 \quad (t=\infty, \text{蔗糖全部转化}) \quad (2)$$

两式中 $B_{\text{反}}$ 和 $B_{\text{生}}$ 分别为反应物与生成物的比例常数。

当时间为t时，蔗糖浓度为c，此时旋光度 α_t 为

$$\alpha_t = B_{\text{反}}c + B_{\text{生}}(C_0 - c) \quad (3)$$

由式(1)~式(3)联立可解得

$$c_0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{B_{\text{反}} - B_{\text{生}}} = B(\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

$$c = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{B_{\text{反}} - B_{\text{生}}} = B(\alpha_t - \alpha_\infty)$$

$$\text{由} \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{k} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

$$\text{即} \quad \ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

若以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对t作图，从直线的斜率可求得反应速度常数k。

仪器、试剂及材料

- (1) 自动旋光仪1台， 50mL烧杯1只， 100mL磨口锥形瓶1只，
量筒1只(50mL)， 洗耳球(移液管用)2只，水浴(50~60℃)，粗天平；

- (2) 蔗糖(分析纯), HCl (4mol.L⁻¹)水溶液; 玻璃棒1根, 滤纸若干, 镜头纸若干。

实验步骤

1.参阅附录“旋光仪”, 了解和熟悉旋光仪的构造、原理和使用方法。

2.使用旋光仪时, 先接通电源, 开启电源开关(power), 光源显示窗(仪器左上角)将出现黄色钠光, 若无, 则扳动光源开关(light)1~2次使钠光灯点亮, 预热5min后钠光灯发光正常后才开始工作。然后打开测量开关(measure), 这时数码管应有数字显示。

3.用蒸馏水校正仪器的零点蒸馏水为非旋光物质, 可以用它找出仪器的零点(即 $\alpha=0$ 时仪器对应的刻度)。洗净样品管, 拆开后, 玻片、垫圈要单独拿着洗, 以防掉进下水道! 洗好后, 关闭一端并充满蒸馏水, 盖上玻片, 管中应尽量避免有空气泡存在, 然后旋紧套管, 使玻片紧贴于旋光管之上, 勿使漏水。但必须注意旋紧套盖时不能用力过猛, 以免玻璃片压碎, 用滤纸将样品管擦干, 再用镜头纸将样品管两端的玻璃片擦净, 将样品管放入旋光仪内, 放入样品管时, 使管中残存的微小气泡进入凸出部分而不影响测量, 盖上箱盖, 待示数稳定后, 按下清零按钮, 用来校正仪器的系统误差。样品管放置时应注意标记的位置和方向(对于本实验, 不必找仪器零点)。

4.配制溶液用粗天平称取5g的蔗糖于小烧杯内, 并加入25mL蒸馏水(用量筒量取), 用玻棒搅拌, 使蔗糖溶解(若溶液混浊, 则须过滤)。

5.蔗糖转化反应及反应过程中旋光度的测定 用移液管量取25mL蔗糖水溶液于锥形瓶中, 再用另一支移液管加入25mL 4mol. L⁻¹的HCl溶液^①, 当HCl溶液从移液管中流出一半时开始计时, 立即摇匀, 迅速用少量反应液荡洗样品管2次, 然后将反应液装满样品管, 盖好盖子并擦净(注意: 防止酸液腐蚀仪器!)按相同的位置和方向放入样品室内, 盖好箱盖。仪器数显窗将显示出样品的旋光度。先记录时间, 再读取旋光度^②。

反应开始时, 反应速度较快, 前15min内可每2min测量1次, 以后由于反应速度变慢, 可将每次测量的时间间隔适当延长, 从反应开始大约需连续测量100min。

6. α_{∞} 的测量在上述测定开始后, 同时将装有所剩反应混合液的磨塞锥形瓶置于50~60℃水浴中反应0.5~1h, 然后冷却至实验温度, 测其旋光度即

为 α_∞ 值。但必须注意水浴温度不可过高，否则将产生副反应，颜色变黄。同时锥形瓶不要浸得太深，在加热过程中要盖好瓶塞，防止溶液蒸发影响浓度。

7.温度升高 1°C ，该反应的反应速度常数增加6%左右，故本实验和其他动力学实验一样应在恒温下进行，但由于我们所用旋光仪不带恒温夹套设备，只好在室温下进行。因此，在测定旋光度第一个数据及最后一个数据(α_∞)时各记1次室温，取其平均值作为反应温度。由于反应混合液的酸度很大，因此样品管一定要擦净后才能放入旋光仪，以免管外沾附的反应液腐蚀旋光仪，实验结束后必须洗净样品管。

8.旋光仪使用完毕后，应依次关闭测量、光源、电源开关。

9.数据处理

(1)数据记录 室温：始 _____ $^\circ\text{C}$ 终 _____ $^\circ\text{C}$ 平均
_____ $^\circ\text{C}$ 大气压： _____ Pa

时间/min	
α_t	
$\alpha_t - \alpha_\infty$	
$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	
$\alpha_\infty =$ _____	速度常数 $k =$ _____ 斜率 = _____ 半衰期 $t_{1/2} =$ _____

(2)数据处理

①以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 为纵坐标， t 为横坐标作图，从所得直线的斜率求出反应速度常数 k 。

②由 k 计算出反应的半衰期 $t_{1/2}$

注释

①本实验催化剂浓度影响大，为使实验结果重复，必须使酸的浓度准确，容器应当很清洁。

②正确确定记时的起点，保证一开始就是恒温，且所测浓度与时间应一一对应。这是动力学实验的基本要求。

思考题

- 1.本实验中所测的旋光度 α_t 为什么可不必进行零点校正?
- 2.蔗糖为什么可用粗天平称量?

